

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-528994

(P2003-528994A)

(43)公表日 平成15年9月30日 (2003.9.30)

(51)Int.Cl.
D 0 1 F 6/04
F 4 1 H 5/05

識別記号

F 1
D 0 1 F 6/04
F 4 1 H 5/08

7-03-1* (参考)
B 2 C 0 1 4
4 L 0 3 5

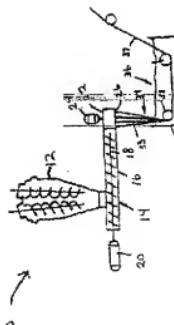
		審査請求 未請求 予審査請求 有 (全 30 頁)
(21)出願番号	特願2001-570880(P2001-570880)	(71)出願人 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州07962, モーリスタウン、コロンビア・ロード 101
(86) (22)出願日	平成13年3月27日(2001.3.27)	(72)発明者 カヴェッシュ、シェルドン アメリカ合衆国ニュージャージー州07961, ウィッパニー、ノース・ボンド・ロード 16
(85) 請求文提出日	平成14年9月27日(2002.9.27)	(74)代理人 弁理士 村本 一夫 (外5名)
(86)国際出願番号	PCT/US01/09762	
(87)国際公開番号	WO01/073173	
(87)国際公開日	平成13年10月4日(2001.10.4)	
(31)優先権主張番号	0 9 / 5 3 7 , 4 6 1	
(32)優先日	平成12年3月27日(2000.3.27)	
(33)優先権主張国	米国 (U.S)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高強力高モジュラスフィラメント

(57)【要約】

ポリエチレン溶液を多孔筋糸口金を通してクロスフローガス流中へと押出して、液体生成物を形成させる。ゲルが生じる温度において、その液体生成物を、約3m/m¹n末端のクロスフローガス流速度を用いて、約2.5mm末端の長さにわたって、少なくとも5:1の延伸比で延伸する。その後液体生成物を、不規則性液から成る急冷浴中で急冷してゲル生成物を形成させる。そのゲルを延伸する。そのゲルから溶媒を除去して、キセロゲルを形成させ、そのキセロゲル生成物を少なくとも二段階で延伸して、少なくとも3.5g/dの強力、少なくとも1.60.0g/dのモジュラス、及び少なくとも6.5J/gの破断仕事を特徴とするポリエチレンヤーンを製造する。そのヤーンは、高ひずみ耐力晶系結晶成分を約6.0%超の結晶含量で、また任意に半新晶系結晶成分を約2%超の結晶含量で有することを更に特徴としている。これらのヤーンを用いて作られた複合バネルは、例えば、優れた弾道抵抗性、例えば試験手順N I L E C J - S T D - 0 1 0 1 . 0 1 を用いる3.8口猛烈に対して、300J · m² / K g 以上のS E A C という優れた弾道抵抗性を



【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程：すなわち

約4 d 1/g から4 0 d 1/gの固有粘度（135℃のデカリン中で測定した）を有するポリエチレンの溶液を、多孔紡糸口金を通してクロスフローガス流中に押出して、流体生成物を形成させる工程；

ゲルが生じる温度を超える温度において、該流体生成物を、約25mm未満の長さにわたって、約3m/mi n未満の該クロスフローガス流速度を用いて、少なくとも5:1の延伸比で延伸する工程；

該流体生成物を、不混和性液から成る急冷浴中で急冷してゲル生成物を形成させる工程；

該ゲル生成物を延伸する工程；

該ゲル生成物から溶媒を除去して、実質的に溶媒を有していないキセロゲル生成物を形成させる工程；及び

少なくとも35g/dの強力、少なくとも1600g/dのモジュラス、及び少なくとも65J/gの破断仕事を特徴とするポリエチレンヤーンを製造するのに充分な総延伸比で、該キセロゲル生成物を延伸する工程

を含む、高強力高モジュラスマルチフィラメントヤーンを調製する方法。

【請求項2】 該流体生成物を、約1000m i n⁻¹超の伸張速度で延伸する請求項1記載の方法。

【請求項3】 該ゲル生成物を室温において延伸し、該キセロゲル生成物を約120℃から約155℃の温度において少なくとも二段階で延伸する請求項1記載の方法。

【請求項4】 該急冷浴を、水及びエチレングリコール・水溶液から成る群より選択し、且つ該急冷浴温度が約-20℃から約20℃である請求項1記載の方法。

【請求項5】 該ポリエチレンが、1000個の炭素原子あたりメチル基を約0.5未満有する請求項1記載の方法。

【請求項6】 各紡糸口金が、先細入口領域と、その先に横断面が一定の領域とを有し、且つ該紡糸口金の長さ/横の寸法の比が約10:1を超えている請

求項1記載の方法。

【請求項7】 各紡糸口金が、先細入口領域と、その先に横断面が一定の領域とを有し、且つ該紡糸口金の長さ／横の寸法の比が約25:1を超えている請求項1記載の方法。

【請求項8】 該ポリエチレンが、約12d1/gから約30d1/gの固有粘度を有する請求項1記載の方法。

【請求項9】 該ポリエチレン溶液の温度が、約130℃から約330℃である請求項1記載の方法。

【請求項10】 少なくとも約35g/dの強力、少なくとも1600g/dのモジュラス、及び少なくとも約65J/gの破断仕事を有し、且つ高ひずみ斜方晶系結晶成分を約60%超有することを特徴とするポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項11】 該ヤーンが、約1800g/dから約2500g/dのモジュラスを有する請求項10記載のマルチフィラメントヤーン。

【請求項12】 該ヤーンが、約35g/dから約60g/dの強力を有する請求項10記載のマルチフィラメントヤーン。

【請求項13】 少なくとも約35g/dの強力、少なくとも1600g/dのモジュラス、及び少なくとも約65J/gの破断仕事を有し、且つ単斜晶系結晶成分を約2%超の結晶含量で有することを特徴とするポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項14】 該ヤーンが、約1800g/dから約2500g/dのモジュラスを有する請求項13記載のマルチフィラメントヤーン。

【請求項15】 該ヤーンが、約35g/dから約60g/dの強力を有する請求項13記載のマルチフィラメントヤーン。

【請求項16】 少なくとも約35g/dの強力、少なくとも1600g/dのモジュラス、及び少なくとも約65J/gの破断仕事を有し、且つ高ひずみ斜方晶系結晶成分を約60%超の結晶含量で、また単斜晶系結晶成分を約2%超の結晶含量で有することを特徴とするポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項17】 約60のポリエチレンフィラメントを含み、且つ約45g

d/d の強力及び約 2200 g/ d のモジュラスを有する請求項 1 6 記載のヤーン

。

【請求項 18】 請求項 1 6 記載のポリエチレンヤーンを含む複合パネル。

【請求項 19】 試験手順 N I L E C J - S T D - 0 1 0 1, 0 1 を用いる
3.8 口径弾に対して、少なくとも約 300 J · m²/Kg の S E A C を有する対
弾道複合パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

ポリエチレンのフィラメント、フィルム及びテープは当業において公知である。しかしながら、最近では、前記製品の引張特性は、一般的に、競合材料に比べて、例えばポリアミド及びポリエチレンテレフタレートに比べて平凡である。

【0002】

近年、高分子量ポリオレフィンの高強力(*tenacity*)フィラメント及びフィルムを調製するための多くの方法が開示されている。本発明は、その全体が引例として本明細書にそれぞれ取り入れられる米国特許第4,413,110号、第4,663,101号、第5,578,374号、第5,736,244号及び第5,741,451号において記載されている方法及び生成物に関する改良である。他の方法も公知であり、それらの方法を用いて、予期外に高強力で高モジュラスの単一フィラメントが調製してきた。例えば、*Polymer Science U.S.S.R.*, 26, No.9, 2007 (1984)においてA.V. Savitskiらは、強度7.0 GPa (81.8 g/d)の単一ポリエチレンフィラメントの調製を報告している。日本国特許JP-A 59/216913では、モジュラス216 GPa (2524 g/d)の単一フィラメントが報告されている。しかしながら、紡糸技術において公知であるように、強いヤーンを製造する難しさは、フィラメントの数が増すと共に増大する。

【0003】

本発明の目的は、ユニークで新規な微構造と極めて高い韌性とを有する高強力(*tenacity*)高モジュラスポリエチレンマルチフィラメントヤーンを提供することである。前記マルチフィラメントヤーンは、対弾道複合材料(*anti-ballistic composites*)において砲弾のエネルギーを吸収するのに予期外に有効である。

【0004】

その利点と共に本発明の他の目的は、以下の説明から理解される。

発明の概要

本発明は、次の工程：すなわち、約4 d l/g から40 d l/g の固有粘度

(135℃のアカリシン中で測定した)を有する、ポリエチレンと溶媒との溶液を、多孔紡糸口金 (multi-orifice spinneret) を通してクロスフロー (cross-flow) ガス流の中に押出して、流体生成物を形成させる工程；(ゲルが生じる温度を超える温度において) その流体生成物を、約3m/m in未満のクロスフローガス流速度を用いて、約25mm未満の長さにわたって、少なくとも5:1の延伸比で延伸する工程；その流体生成物を、不混和性液から成る急冷浴中で急冷してゲル生成物を形成させる工程；そのゲル生成物を延伸する工程；そのゲル生成物から溶媒を除去して、実質的に溶媒を有していないキセロゲル生成物を形成させる工程；及び少なくとも35g/dの強力、少なくとも1600g/dのモジュラス、及び少なくとも65J/gの破断仕事を (work-to-break) を特徴とするポリエチレン・マルチフィラメントヤーンを製造するのに充分な総延伸比で、そのキセロゲル生成物を延伸する工程を含む高強力高モジュラスマルチフィラメントヤーンを調製する方法に関する。

【0005】

本方法は、更に、約500m in⁻¹を超える引張速度 (extension rate) で流体生成物を延伸する工程を含む。

押出工程は、好ましくは、吐出孔 (orifice) それそれが、先細入口領域 (tapered entry region) と、その後に横断面が一定の領域とを有し、且つ長さ/横の寸法の比が約10:1を超えていることを特徴とする多孔紡糸口金を用いて行う。更に、長さ/横の寸法が約25:1を超えていても良い。

【0006】

本発明は、更に、1つのフィラメントあたり約0.5デニールから約3デニール (d p f) 、少なくとも35g/dのヤーン強力、少なくとも1600g/dのモジュラス、及び少なくとも約65J/gの破断仕事を有する、約12から約1200のフィラメントから成るポリエチレンマルチフィラメントヤーンを含む。本発明のマルチフィラメントヤーンは、更に、高ひずみ斜方晶系結晶成分を約60%超の結晶含量で、また単斜晶系結晶成分を約2%超の結晶含量で有することを特徴としている。好ましい態様では、本発明のヤーンは、約0.7から約2d p fのデニール、約45g/dのヤーン強力、約2200g/dのモジュラス

、結晶含量約60%超で高ひずみ斜方晶系結晶成分、及び結晶含量約2%超で單斜晶系結晶成分を有する約60から約480のポリエチレンフィラメントを含む。

【0007】

また、本発明は、少なくとも約35g/dの強力、少なくとも1600g/dのモジュラス、少なくとも約65J/gの破断仕事を有するポリエチレンマルチフィラメントヤーンを含み、且つ該ヤーンが、結晶含量約60%超で高ひずみ斜方晶系結晶成分及び結晶含量約2%超で單斜晶系結晶成分を有することを特徴としている複合パネルも含む。

【0008】

本発明は、更に、試験手順NILECJ-STD-0101.01を用いる38口径弾に対して、少なくとも約300J·m²/Kgの複合材料の比エネルギーを有する弾道抵抗性複合パネル (ballistic resistant composite panel) を含む。

【0009】

発明の詳細な説明

高強度、高モジュラス、高韌性、高い寸法安定性及び加水分解安定性を有する耐力ペアリングを必要とする多くの用途が存在する。例えば、海用のロープ及びケーブル、例えば積荷ステーションにタンカーを保留するために用いられる係船索及び水中のアンカーに対してドリリングプラットフォーム (drilling platform) を固定するために用いられるケーブルは、現在、海水による加水分解作用又は腐蝕作用に対して暴露されるナイロン、ポリエチレン、アラミド及び鋼から作られている。その結果、前記の係船索及びケーブルは、有意な安全率を有するようになされ、しばしば交換される。重量の大きな増加及び頻繁な交換のためのニーズは、実質的に運用上の及び経済的な重荷になっている。高強力高モジュラスヤーンは、対弾道複合材料の作製において、スポーツ用品、ボートの船体及び内材において、高性能の軍用及び航空宇宙用途、高圧容器、病院用品、及びインプラント及び人工器具を含む医療用途においても用いられる。

【0010】

本発明は、高強力高モジュラスヤーンを調製する改良方法である。本発明で用いられるポリマーは結晶可能なポリエチレンである。「結晶可能」という用語は、部分的に結晶質の物質に起因するX線回折を示すポリマーを意味している。

【0011】

而して、本発明は、約4d1/gから約40d1/gの固有粘度(135℃のデカリ中で測定した)を有するポリエチレンと溶媒との溶液を多孔紡糸口金を通してクロスフローガス流中に押出して、マルチフィラメント流体生成物を形成させる工程を含む高強力高モジュラスマルチフィラメントヤーンを調製する方法に関する。マルチフィラメント流体生成物は、ゲルが形成する温度を超える温度において、約3m/分未満のクロスフローガス流速度を用いて、約25mm未満の長さにわたって、少なくとも5:1の延伸比で延伸する。次に、その流体生成物を、不混和性液から成る急冷浴中で急冷してゲル生成物を形成させる。そのゲル生成物を延伸する。そのゲル生成物から溶媒を除去して、実質的に溶媒を有していないキセロゲル生成物を形成させる。少なくとも35g/dの強力、少なくとも1600g/dのモジュラス、及び少なくとも65J/gの破断仕事を有するポリエチレン製品を製造するのに充分な総延伸比で、そのキセロゲル生成物を延伸する。

【0012】

「キセロゲル」という用語は、シリカゲルに対する類推から由来し、本明細書で用いているように、ガスによって(例えば、窒素のような不活性ガスによって又は空気によって)置換される液体を有する湿潤ゲルの固体マトリックスに対応する固体マトリックスを意味している。キセロゲルは、ポリマーの立体網目構造(solid network)が損なわれない条件下で乾燥させることによって、第二溶媒が除去されるときに形成される。

【0013】

更に、本発明は、上記方法によって製造されるヤーンを含む。本発明のヤーン及びフィラメントは、結晶含量約60%超で斜方晶系結晶成分、及び/又は結晶含量約2%超で単斜晶系結晶成分を含む高ひずみ斜方晶系結晶成分によって特徴付けられるユニークで新規な微構造を有する。以下の実施例で考察してあるよう

に、前記ヤーンは、対弾道複合材料において砲弾のエネルギーを吸収するのに予期外に有効である。「ヤーン」は、それらの長さに比べてはるかに小さい横断面寸法を有する複数の独立フィラメントを含む伸張体 (*elongated body*) と規定されると理解される。更に、ヤーンという用語は、ヤーンを含むフィラメントの形状に関して、又はフィラメントをヤーンの中に組み入れる方法に関してなんらの限定も加えない。個々のフィラメントは、横断面形又は不規則な形状であることができ、ヤーン内において互いに絡み合っているか又は平行に並んでいることができる。ヤーンは、捩じれているか、又は秩序正しい配置から逸脱していても良い。

【0014】

本発明の方法で用いられるポリエチレンは、約4dl/gから約40dl/gの固有粘度 (IV) (135℃のデカリン中で測定した) を有する。好ましくは、ポリエチレンは12dl/gから30dl/gのIVを有する。

【0015】

ポリエチレンは、いくつもの商業的な方法によって、例えばチーグラー法によって作ることができ、例えばプロピレン又は1-ヘキセンのような別のアルファオレフィンを組み込むことによって生成される側鎖を少量含むことができる。好ましくは、1000個の炭素原子あたりのメチル基の数によって測定される側鎖の数は、約2未満である。更に好ましくは、側鎖の数は、1000個の炭素原子あたり約1未満である。最も好ましくは、側鎖の数は、1000個の炭素原子あたり約0.5未満である。また、ポリエチレンは、流動促進剤、酸化防止剤及びUV安定剤などを半量未満、10重量%未満、好ましくは5重量%未満含んでいても良い。

【0016】

本発明で用いられるポリエチレンのための溶媒は、紡糸条件下で不揮発性であるべきである。好ましいポリエチレン溶媒は、初期沸点が350℃を超える完全飽和白色鉛油であるが、他のより低沸点の溶媒、例えばデカヒドロナフタレン(デカリン)を用いることもできる。

【0017】

図1を参照されたい。本発明の生成物を調製するために用いられる装置10の概略図である。ポリエチレンの溶液又は溶融液は、任意の適当なデバイスにおいて、例えば加熱ミキサー、長い加熱管、又は一軸もしくは二軸押出機において形成することができる。前記デバイスは、ポリエチレン溶液を、定容量糸ポンプ (constant displacement metering pump) へと、更に次に、一定の濃度及び温度で糸口金へと送達する必要がある。ポリエチレン溶液を作るための加熱ミキサー12は図1に示してある。溶液中のポリエチレンの濃度は少なくとも約5重量%であるべきである。

【0018】

ポリエチレン溶液は、バレル16を含む押出機14へと送達される。バレル16内には、一定の流量で歯車ポンプ22へとポリマー溶液を送達するための、モーター20によって駆動されるスクリュー18が存在している。モーター24は、歯車ポンプ22を駆動させ、糸口金26を通してポリマー溶液を押出すために取り付けである。押出機14及び糸口金26へと送達される溶液の温度は、130℃から330℃であるべきである。好ましい温度は、溶媒と、ポリエチレンの濃度及び分子量とに左右される。高濃度及び高分子量では、高い温度を用いる。押出機及び糸口金の温度は、同じ温度範囲にあるべきであり、好ましくは、溶液温度に等しいか又はそれよりも高い温度である。

【0019】

図1を参照しつつ、図2を参照されたい。図2は、糸口金26の吐出孔に関する横断面図である。糸口金孔 (spinneret hole) 28は、先細入口領域30と、その後に一定横断面セクションのキャビラリー領域32を有しているべきであり、その場合、長さ/直径 (L/D) 比は、約10:1超、好ましくは約25:1超、最も好ましくは約40:1超である。キャビラリーの直径は、0.2から2mm、好ましくは0.5から1.5mmであるべきである。

【0020】

ポリエチレン溶液は、糸口金26から押出されて、マルチフィラメント流体生成物33を形成し、その流体生成物33は、スピングャップ (spin gap) 34を通って、急冷浴36中に入り、ゲル37を形成する。糸口金26と急冷浴

3 6との間のスピングャップ 3 4の寸法は、約 25 mm 未満、好ましくは約 10 mm 未満、最も好ましくは約 3 mm である。最高の引張特性を有する最も均質なヤーンを得るために、スピングャップ 3 4 は一定であることが不可欠であり、また急冷浴 3 6 の表面の振動が最小であることが不可欠である。

【0021】

スピングャップ 3 4 におけるガス速度は、流体生成物に対して横方向であり、自然対流又は強制対流のいずれかによって引き起こされ、また前記速度は、約 3 m/m in 未満、好ましくは約 1 m/m in 未満でなければならない。この領域における横方向ガス速度は、例えばアリゾナ州スコットデールにある Shortridge Instruments Inc. によって製造されている Airdata Multimeter Model ADM-860 のような指向性の風速計 (directional anemometer) によって測定することができる。

【0022】

スピングャップ 3 4 (「ジェット延伸 (jet draw)」) における流体生成物の延伸比は、第一駆動ローラー 3 8 の表面速度 対 紡糸口金 2 6 から吐出している流体生成物 3 3 の速度の比によって測定される。このジェット延伸は、少なくとも約 5:1、好ましくは少なくとも約 12:1 でなければならない。

【0023】

急冷液は、ポリエチレン溶液を調製するために用いられる溶媒と混和しない任意の液体であることができる。好ましくは、水、又は 0°C 未満の凝固点を有する水性媒体、例えば水性ブライン又はエチレングリコール溶液である。急冷液がポリエチレン溶媒と混和性であることは、生成物の特性に対して有害であることが見出された。急冷浴の温度は約 -20°C から 20°C であるべきである。

【0024】

本発明の重要な面は、紡糸口金孔の寸法、ダイと急冷浴との間のギャップにおける流体生成物の延伸比、スピングャップの寸法、及びスピングャップにおけるクロスフローの速度である。これらの因子は、スピングャップにおける溶液フィラメントの伸張速度 (extension rate) 及び急冷浴における急冷速度を確立するのに最も重要である。また、これらの因子は、得られるフィラメント微構造及び

その特性の決定要因である。

【0025】

スピングャップにおける流体フィラメントの伸張速度は、以下のようにしてダイ出口速度、ジェット延伸比及びスピングャップの寸法から計算することができる。ダイ出口速度は、糸糸口金孔（吐出孔）の出口における流体フィラメントの速度である。

【0026】

伸張速度、 $m\text{ in}^{-1}$ = ジェット延伸比 \times (ダイ出口速度、 $mm/m\text{ in}^{-1}$) / スピングャップ、 mm

スピングャップにおける流体フィラメントの伸張速度は、少なくとも約 $500 m\text{ in}^{-1}$ であるべきであり、好ましくは約 $1000 m\text{ in}^{-1}$ 超であるべきである。

【0027】

ゲルが急冷浴を出たら、ゲルを室温で最大に延伸する。糸糸溶媒は、トリクロロトリフルオロエタン中でゲルを還流することによって、Sohxlet抽出器で抽出することができる。次に、ゲルを乾燥させ、得られたキセロゲルを、約 120°C から約 155°C の温度において、少なくとも2つの段階で熱間延伸する。

【0028】

以下、実施例を掲げて、本発明を更に詳細に説明するが、実施例によって本発明が限定されるものと解釈すべきではない。

実施例1～5

比較実施例A～O及び実施例1～5

Atlantic Research Corporationによって製造されたオイルジャケット付きダブルヘリカル (Helicone) ミキサーに、線状ポリエチレンを12重量%、鉛油 (Witco, "Kaydor") を87.25重量%及び酸化防止剤 (Irganox B-225') を0.75重量%入れた。線状ポリエチレンは、 $18\text{ d }1/g$ の固有粘度及び1000個の炭素原子あたり0.2未満のメチル枝を有するHimont UHMW 1900であった。ミキサー中の装人物を攪拌しながら 240°C まで加熱して、均質なポリマー溶液を形成させた。ミキサーの底部放出口 (bottom discharge opening) は、ボ

リマー溶液が、まず最初に歯車ポンプへと、次に250℃に維持された16孔紡糸口金へと供給されるように適合させた。紡糸口金の孔は、それぞれ、直径1.016mm及びL/D 100:1であった。歯車ポンプの速度は、ダイに対して16 cm³/minで送達するように設定した。

【0029】

押出された溶液フィラメントをスピングヤップに通し、そこで溶液フィラメントを延伸し、次に9~12℃の水急冷浴中に入れた。空気流速度 (air flow velocity) は、自然対流の結果として又は近接送風機によって維持されて、スピングヤップにおいて、前記フィラメントに対して横方向に存在していた。溶液フィラメントが急冷浴に入ると、それらは急冷されてゲルヤーン (gel yarn) が得られた。そのゲルフィラメントを、急冷浴中にあるフリーホイーリングローラー (free-wheeling roller) 下を通過させ、スピングヤップにおける延伸比を設定する駆動ゲットへと出した。

【0030】

水急冷浴に残しているゲルヤーンを、室温で延伸し、芯上に集めた。還流しているトリクロロトリフルオロエタン (T C T F E) を用いて Soxhlet装置中ににおいて、そのゲルヤーンから鉛油を抽出した。次に、ゲルヤーンを風乾してキセロゲルを生成させ、最初に120℃で、次に150℃において、二段階で熱間延伸した。延伸比は、ゲルヤーン及びキセロゲルヤーンを延伸する各段階で最大化された。

【0031】

表Ⅰは、いくつもの比較実施例 (A~O) 及び実施例1~5に関して、スピングヤップにおける流体フィラメントのジェット延伸比、スピングヤップの長さ、スピングヤップにおける横方向の空気速度、及びスピングヤップにおける伸張速度を示している。また、表Ⅰは、引例として本明細書に取り入れられるASTM D 2256によって測定される、固相延伸比 (室温でのゲル延伸比と熱間延伸比との積に等しい)、総延伸比 (ジェット延伸比と固相延伸比との積に等しい) 及び最終ヤーン特性も示している。比較実施例A~Oでは、いずれの場合も、スピングヤップは25mm超であり、ジェット延伸は5.0:1未満であり、横方向

の空気速度は 1 m/m in 超であり、又はスピングャップにおける伸張速度は約 500 m/m in^{-1} 未満であった。また、これらの比較実施例では、平均ヤーン強力は 33 g/d を超えておらず、また平均ヤーンモジュラスも 1840 g/d を超えなかつた。

【0032】

対照として、実施例1～5では、上記紡糸条件のすべてを満たしていた。実施例1では、ジェット延伸は6.0であり、スピングャップは6.4mmであり、横方向の空気速度は 0.76 m/m in であり、スピングャップにおける伸張速度は 968 m/m in^{-1} であったことが認められる。これらの紡糸条件の結果として、ヤーン強力は 38 g/d であり、モジュラスは 2000 g/d であった。

【0033】

実施例2～5では、横方向の空気速度は 0.76 m/m in に維持され、スピングャップは3.2mmまで更に短くし、ジェット延伸(比)は、それぞれ9.8、1.5、2.2、7及び3.3、8と変化した。ヤーン強力は、最大 53 g/d まで増加し、ヤーンモジュラスは、ジェット延伸2.2.7においてピークの 2430 g/d であったことが認められる。

【0034】

【表1】

表I

比較実験例 又は 実施例 No.	ジェット 延伸比	スピンドル ギヤップ mm	横方向 空気速度 m/分	スピンドルギヤップ における伸張速度 分 ⁻¹	回転 延伸	強力 g/d	モジュラス g/d	
A	1.1	6.4	0.76	19	49	32	1650	
B	1.1	6.4	7.6	19	50	32	1590	
C	1.1	76.2	0.76	1.6	66	73	1840	
D	1.1	76.2	7.6	1.6	62	68	1410	
E	3	6.4	0.76	387	35	105	32	1655
F	3	6.4	7.6	387	25	75	28	1560
G	3	38.1	0.76	64	32	96	31	1690
H	3	38.1	7.6	64	25	75	27	1800
I	3	76.2	0.76	32	30	90	33	1904
J	3	76.2	7.6	32	24	72	28	1580
K	6	6.4	7.6	968	16	96	27	1370
L	6	38.1	0.76	161	22	132	31	1650
M	6	38.1	0.76	161	21	126	31	1690
N	6	76.2	0.76	81	18	108	27	1450
O	6	76.2	7.6	81	20	120	31	1840
1	6	6.4	0.76	968	27	162	38	2000
2	9.8	3.2	0.76	3400	24	235	42	2150
3	15	3.2	0.76	4340	30	450	47	2400
4	22.7	3.2	0.76	6760	28	636	53	2433
5	33.8	3.2	0.76	14,670	16	541	47	2370

【0035】

実施例 6

ヤーンの調製及び引張特性

鉛油中 8.0 重量 %スラリー・ポリエチレンを、直径 4.0 mm 及び $L/D = 4.3 : 1$ の共回転 Berstorif 二軸スクリュー押出機に供給した。ポリエチレンの I.V. は 2.7 であり、検出可能な分枝を有していなかった (1000 個の炭素原子あたりメチル 0.2 未満)。ポリエチレンは、押出機を横断しているときに、鉛油中に溶解した。押出機から、ポリエチレン溶液を歯車ポンプ中に通し、次に、3.20 ℃ に維持された 60 フィラメント紡糸口金中に通した。紡糸口金の各孔は、直径 1 mm 及び $L/D = 4.0 : 1$ であった。紡糸口金の各孔を通る体積流量は 1 c.c./min であった。押出された溶液フィラメントを 3.2 mm の空隙ギャップ (air gap) に通し、そこで前記フィラメントを 1.5 : 1 に延伸し、次に 9 ℃ の水急

冷浴中に入れる。自然対流の結果としてのスピングィップにおけるフィラメントに対して横方向の空気流速度は0.8m/minであった。浴液フィラメントが急冷浴に入ると、それらは急冷されてゲルヤーンが生成した。そのゲルフィラメントを、急冷浴中にあるフリーホイーリングローラー下を通過させ、スピングィップにおける延伸比を設定する駆動ゴデットへと出した。

【0036】

水急冷浴に残しているゲルヤーンを、室温で3.75:1に延伸し、45℃の温度のトリクロロトリフルオロエタン(CFC-113)流に対して向流にして洗浄機キャビネット中に通した。この経路によって、ヤーンから油を抽出し、CFC-113と交換した。次に、洗浄機を横断しているときに、ゲルヤーン1.26:1に延伸した。

【0037】

CFC-113を含むゲルを、温度60℃の乾燥キャビネット中に通した。乾燥状態で乾燥機からヤーンを出し、更に1.03:1に延伸した。

乾燥したヤーンを巻き取って包装し、二段階延伸ベンチへと送る。そこでヤーンを136℃で5:1及び150℃で1.5:1に延伸した。

【0038】

この60フィラメントヤーンの引張特性(ASTM D2256)は:

0.9デニール/フィラメント;

強力45g/d;

モジュラス2190g/d;及び

破断仕事78J/g

であった。

【0039】

実施例7

A. 高ひずみ結晶成分

従来技術のヤーンの微構造及び実施例6のヤーンを、広角X線回折で分析した。図3aは、無負荷下で-60℃における、Honeywell international Inc.によって製造されている市販のSPECTRA(登録商標)1000ヤーンに関する002回折

ピークによる経線スキャンを示している。図3bは、ヤーンが破断するのにはほんの少し足りない

引張ひずみ下での同じピークを示している。002回折がシフトし分裂していることが認められる。高い方のアングルピーク (angle peak) は低ひずみ結晶成分に対応していて、低い方のアングルピークは高ひずみ結晶成分に対応している。高ひずみ結晶成分の割合は5.8%である（相対ピーク面積で決定した）。

【0040】

図4は、破断ひずみにはほんの少し足りない引張ひずみ下で-60℃におけるDYNEEMA（登録商標）SK77 高モジュラスポリエチレンヤーンの002回折ピークによる経線スキャンを示している。高ひずみ結晶成分の割合は50%を少し超えるぐらいであることが認められる。

【0041】

図5aは、無負荷下で-60℃の温度における、実施例6のヤーンに関する002回折ピークによる経線スキャンを示している。図5bは、ヤーンの破断にはほんの少し足りない引張ひずみ下での同じピークを示している。高ひずみ結晶成分の割合は8.5%である。他のヤーンは、高ひずみ結晶成分の割合は高くなかった。

B. 単斜晶系結晶成分含量

広角X線回折によって、多くの他の高モジュラスポリエチレンヤーン及び実施例6のヤーンの単斜晶系結晶含量を測定した。その結果は表IIに示してある。

表II

ヤーン	単斜晶系含量%
SPECTRA 900	<0.5
SPECTRA 1000	0.74
Dyneema SK75	1.8
Dyneema SK77	1.8
実施例6	4.1

実施例6のヤーンの単斜晶系結晶含量の割合が、他の市販されている高モジュラスポリエチレンヤーンのそれをはるかに超えていることが認められる。

C. 対弾道特性

実施例6の60フンラメントヤーンの4つの端を熱って240フィラメントヤーンを作った。そのヤーンを用いて、2つの異なる弾丸に対する弾道有効性 (ballistic effectiveness) に関して、標準的な市販のSPECTRA SHIELD (登録商標) 複合パネルと比較試験するために、柔軟な複合パネルを作った。2つのパネルは、同じ繊維体積分率及び同じマトリックス樹脂を用いて作った。17グレーン破片 (grain fragment) による試験では、規定の重量、硬度及び寸法 (Mil-Spec. MIL-P 46593A (ORD)) の2.2口径不变形鋼破片を用いた。3.8口径弾による試験は、試験手順N I L E C J - S T D - 0 1 0 1. 0 1 にしたがって行った。構造の防護力は、通常、弾丸の50%が止められるV50値と呼ばれる衝撃速度を記載することによって表す。弾道抵抗性複合材料の有効性に関する別の有用な尺度は、V50における弾丸の運動エネルギー 対 複合材料の面密度の割合 (ADC) である。前記割合は、複合材料の比エネルギー吸収 (SEAC) と呼ばれる。弾道発射試験 (ballistic firing tests) の結果は表IIIに示してある。

【0042】

【表2】

表III

複合材料	17グレーン破片 ADC=7.0 Kg/m ²		3.8口径弾 ADC=1.1 Kg/m ²	
	V50 フート/秒	SEAC, J·m ² /Kg	V50 フート/秒	SEAC, J·m ² /Kg
SPECTRA シールド	2092	32.0	720	235
実施例6 糸シールド	2766	55.9	1038	466
% 改善率	32	75	44	98

【0043】

実施例6のヤーンから調製された複合材料は、他の市販の標準物と比較して、著しく改良された対弾道特性 (anti-ballistic properties) を有していたことが認められる。

【0044】

17グレーン破片は硬化鋼弾丸 (hardened steel projectile) である。図6は、上記標的に対して弾丸を試験した後の弾丸の写真である。実施例6のヤーン複合材料によって止められた弾丸は衝撃によって変形したことが認められる。他の市販の標準製品によって止められた弾丸は変形しなかった。この事実も、本発明のヤーンの優れた対弾道特性を示唆している。

【0045】

本発明の有用性及び用途を拡大できることは当業者には容易に理解される。本明細書に記載した以外の本発明の多くの態様及び適応、ならびに多くの変法、改良及び等価な配置は、本発明の主題及び範囲から逸脱せずに、本発明及び上記説明から明らかであるか又は合理的に示唆される。

【0046】

而して、本発明を、その好ましい態様に関して詳細に説明してきたが、この開示は、本発明のほんの説明と例示であって、本発明の完全で実際的な開示を提供するためだけのものであると理解すべきである。上記開示は、本発明を限定するものと解釈されることを意図しておらず、任意の他の態様、適応、変法、改良又は等価な配置を含む。本発明は、本発明のクレーム及びクレームの等価物によってのみ限定される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の生成物を調製するために用いられる装置の概略図である。

【図2】

本発明にしたがう紡糸口金の吐出孔に関する横断面図である。

【図3】

広角X線回折から得られた結果を示していて、(a)は、負荷無しにおいて、-60°Cの温度で、市販のSPECTRA (登録商標) 1000ポリエチレンヤーンに関する

る002回折ピークによる経線スキャン (meridional scan) を示しているプロットであり；及び (b) は、破断ひずみに少し不足の引張ひずみ下において、-60℃の温度で、市販のSPECTRA 1000 ヤーンに関する002回折ピークによる経線スキャンを示しているプロットである。SPECTRA 1000は、バージニア州コロニアルハイツにあるHoneywell International Inc.から市販されている製品である。

【図4】

破断ひずみにほんの少し不足の引張ひずみ下において、-60℃の温度で、オランダ国にあるDSM HPFから市販されているDYNEEMA (登録商標) SK77高モジュラスピボリエチレンヤーンに関する002回折ピークによる経線スキャンの広角X線回折から得られた結果を示しているプロットである。

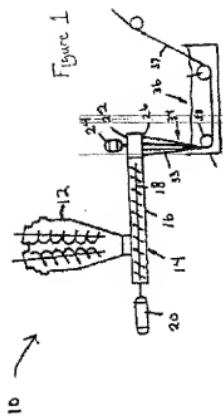
【図5】

広角X線回折から得られた結果を示していて、(a) は、負荷無しにおいて、-60℃の温度で、実施例6のヤーンに関する002回折ピークによる経線スキャンを示しているプロットであり；及び (b) は、ヤーン破断ひずみにほんの少し不足の引張ひずみ下における同じピークを示しているプロットである。

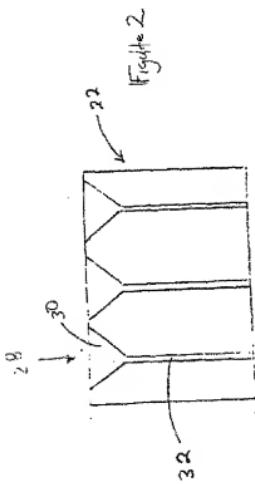
【図6】

市販のSPECTRA SHIELD材料と、本発明の実施例6のヤーンから作製された複合パネルから成る標的を試験した後の弾丸を示している図である。

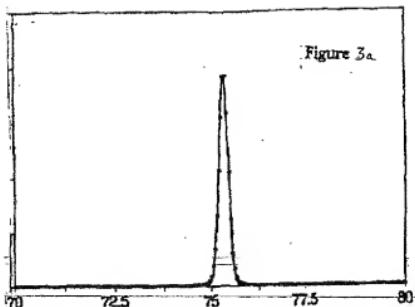
【図1】



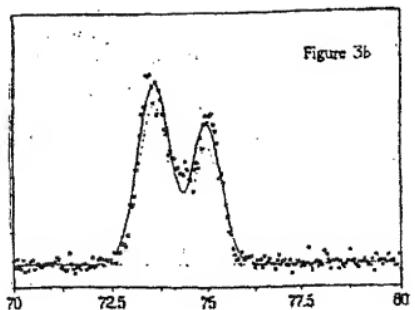
【図2】



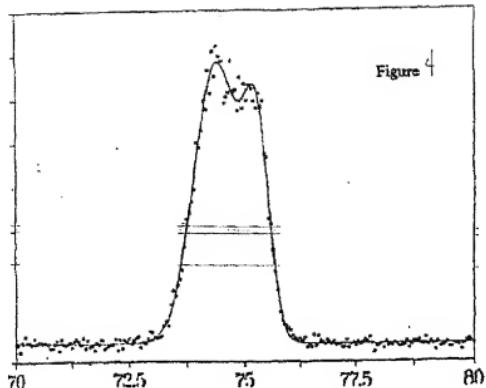
【図3 a】



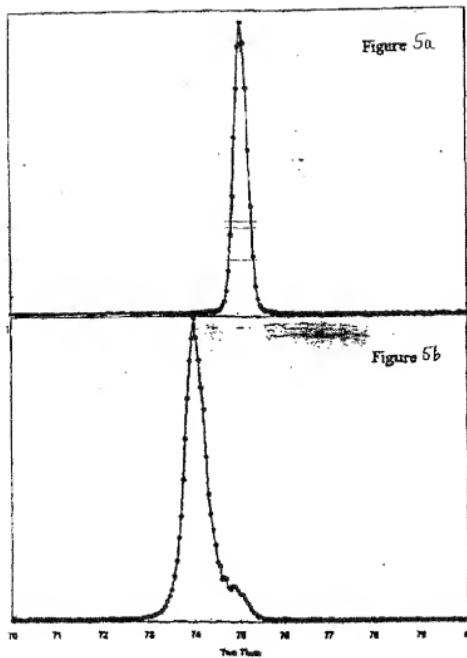
【図3 b】



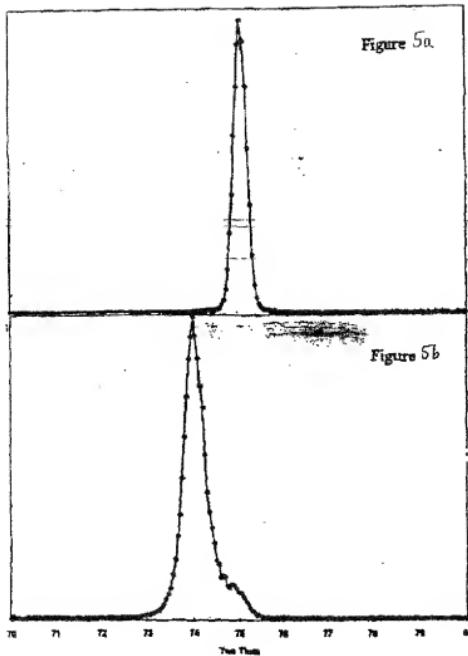
【図4】



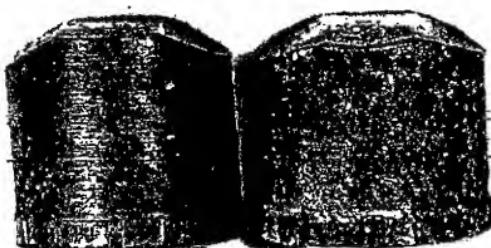
【図5 a】



【図5b】



【図6】

2.2 口径鋼破片模擬弾

SPECTRAシールド
に対して発射された

実施例6の糸シールド
に対して発射された

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		if Serial Application No PCT/US 01/09762	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D01F 6/04 D01D 04/02 F41H 5/04			
According to International Patent Classification (IPC) or its both national classification and IPC			
B. HELLS SEARCHED			
Mentioned documents are reported (Classification symbol is followed by document's symbols) IPC 7 D01F D01D F41H			
Description of selected other than relevant documents in the order that such documents are listed in the fields searched			
Electronic database consulted during the international search (name of database and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Criteria of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No	
A	US 4 413 110 A (KAVESH SHELDON ET AL) 1 November 1983 (1983-11-01) cited in the application the whole document	1-17	
A	US 4 563 101 A (PREVORSEK DLSAN C ET AL) 5 May 1987 (1987-05-05) cited in the application the whole document	1-17	
A	WO 89 02013 A (ALLIED SIGNAL INC) 12 January 1989 (1989-01-12) claims 1-8,13-15,24-32; examples	1-17	
A	EP 0 213 208 A (TOMAT INDUSTRIES) 11 March 1987 (1987-03-11) the whole document	1-17	
	—/—	—/—	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C	<input type="checkbox"/>	Patent family members are listed in annex
<p>* Special categories of cited documents</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not cited as a basis for particular invention</p> <p>*B* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*C* document which is not directly relevant to priority claim(s) or document but which may be of interest in view of another document or other special reasons (as specified)</p> <p>*D* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or sale of the invention prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*E* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p>			
Code of the actual compilation of the International search		Date of mailing of the International search report	
7 August 2001		20/08/2001	
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer	
European Patent Office, P.O. 5030 Pforzheim 2 D-7238 Pforzheim Fax: (+49-702) 940-3016		Tarride Torrell, J	

Form 17 (TOKAIC) (Rev. 6-1997) (July 1997)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/09762
C (continued) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Content of document, with indication, where appropriate, of the relevant paragraphs	Reference to claim No.
P,A	KHON Y K ET AL: "Melting and heat capacity of gel-spun, ultra-high molar mass polyethylene fibers" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., 68, vol. 41, no. 16, July 2000 (2000-07), pages 6237-6249, XP004195893 ISSN: 0032-3861 the whole document -----	10-17
P,A	WO 00 48821 A (ALLIED SIGNAL INC) 24 August 2000 (2000-08-24) the whole document -----	18,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Serial Application No.
PCT/US 01/09762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4413110 A	01-11-1983	AU 591702 B AU 543453 B AU 8225482 A CA 1174818 A DE 3267521 D EP 0064167 A ES 513190 D ES 8306775 A JP 2582985 B JP 5106107 A US 4536536 A JP 5800528 A KR 8500202 B	C2-03-1980 04-11-1985 25-09-1984 02-01-1986 10-11-1982 16-06-1983 16-09-1983 19-02-1997 27-04-1993 20-08-1985 12-01-1983 03-03-1986
US 4663101 A	05-05-1987	AU 593533 B AU 5076085 A CA 1276064 A DE 3587017 A DE 3587017 T DE 3588211 D DE 3588211 T EP 0185704 A EP 0201114 A ES 551405 D ES 8701796 A JP 2113241 C JP 8019563 B JP 61167010 A US 5972398 A US 5736244 A	15-02-1990 17-07-1986 13-11-1990 04-03-1993 17-06-1993 20-05-1999 04-11-1999 23-07-1988 26-09-1987 16-12-1986 01-03-1987 21-11-1996 28-02-1996 28-07-1986 26-10-1999 07-04-1998
WO 8900213 A	12-01-1989	EP 0373047 A JP 2504171 T US 5248471 A	30-05-1990 29-11-1990 28-09-1993
EP 0213208 A	11-03-1987	DE 3682241 A DE 3682241 D WO 8604936 A	05-12-1991 05-12-1991 28-08-1986
WO 0048821 A	24-08-2000	AU 3597800 A	04-09-2000

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
 DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
 T, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF
 , BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW,
 MI, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, G
 M, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ
 , UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ,
 MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT,
 AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, C
 H, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE
 , ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
 HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, K
 P, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU
 , LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
 NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, S
 G, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ
 , UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

F ターム(参考) 20014 KK04

41035 AA09 BB05 BB06 BB11 BB15
 BB66 BB69 BB72 BB76 BB82
 BB85 BB89 BB90 BB94 D013
 E109 F120 H03 H10 K05

【要約】の続き】

示す。少なくとも約3.5g/dの強力、少なくとも16
 0.0g/dのモジュラス、及び少なくとも約6.5J/g
 の破断仕事を有し、且つ高ひずみ耐万晶系結晶成分を約
 80%超の結晶含量で、及び单斜晶系結晶成分を約2%
 超の結晶含量で有することを特徴とするポリエチレンマ
 ルチフィラメントヤーンを含む弹性抵抗性複合バネルが
 提供される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成20年5月22日(2008.5.22)

【公表番号】特表2003-528994(P2003-528994A)

【公表日】平成15年9月30日(2003.9.30)

【出願番号】特願2001-570880(P2001-570880)

【国際特許分類】

D 01 F	6/04	(2006.01)
F 41 H	5/08	(2006.01)

【F I】

D 01 F	6/04	B
F 41 H	5/08	

【手続補正書】

【提出日】平成20年3月27日(2008.3.27)

【手続補正】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程: すなわち

約 4 d l/g から 40 d l/g の固有粘度 (135℃のデカリン中で測定した) を有するポリエチレンの溶液を、多孔糸口金を通してクロスフローガス流中に押出して、流体生成物を形成させる工程:

ゲルが生じる温度を越える温度において、該流体生成物を、約 2.5 mm 未満の長さにわたり、約 3 m/m in 未満の該クロスフローガス流速度を用いて、少なくとも 5:1 の延伸比で延伸する工程:

該流体生成物を、不混和性液から成る急冷浴中で急冷してゲル生成物を形成させる工程:

該ゲル生成物を延伸する工程;

該ゲル生成物から浴媒を除去して、実質的に浴媒を有していないキセロゲル生成物を形成させる工程; 及び

少なくとも 3.5 g/d の強力、少なくとも 1600 g/d のモジュラス、及び少なくとも 6.5 J/g の破断仕事を特徴とするポリエチレンヤーンを製造するのに充分な総延伸比で、該キセロゲル生成物を延伸する工程

を含む、高強力高モジュラスマルチフィラメントヤーンを調製する方法。

【請求項2】 少なくとも 3.5 g/d の強力、少なくとも 1600 g/d のモジュラス、及び少なくとも 6.5 J/g の破断仕事を有し、且つ高ひずみ斜方晶系結晶成分を約 6.0% 超有することを特徴とするポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項3】 少なくとも 3.5 g/d の強力、少なくとも 1600 g/d のモジュラス、及び少なくとも 6.5 J/g の破断仕事を有し、且つ单斜晶系結晶成分を約 2% 超の結晶含量で有することを特徴とするポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項4】 少なくとも 3.5 g/d の強力、少なくとも 1600 g/d のモジュラス、及び少なくとも 6.5 J/g の破断仕事を有し、且つ高ひずみ斜方晶系結晶成分を約 6.0% 超の結晶含量で、また单斜晶系結晶成分を約 2% 超の結晶含量で有することを特徴とするポリエチレンマルチフィラメントヤーン。

【請求項5】 試験手順 N I L E C J - S T D - 0 1 0 1 . 0 1 を用いる 3.8 口径弾に対して、少なくとも $300 \text{ J} \cdot \text{m}^2/\text{Kg}$ の S E A C を有する対弾道複合パネル。